

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

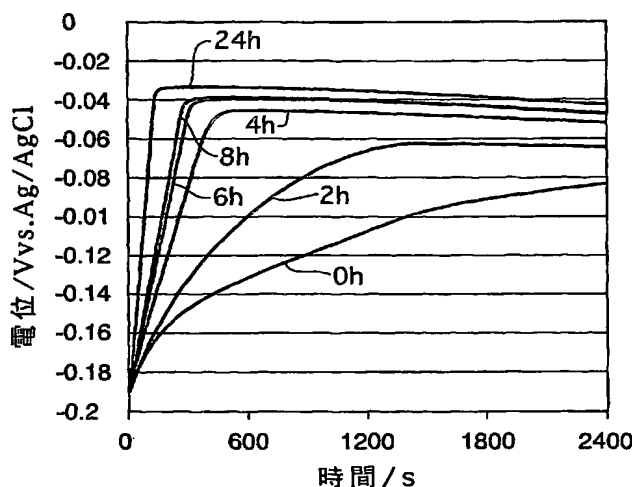
(10) 国際公開番号
WO 2004/085715 A1

- (51) 国際特許分類: C25D 21/12, G01N 27/416, 27/28
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003934
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-082037 2003 年 3 月 25 日 (25.03.2003) JP
特願2003-350544 2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 凸版印刷株式会社 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大久保 利一 (OKUBO, Toshikazu) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 直井 克巧 (NAOI, Katsuyoshi) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 水野 由香 (MIZUNO, Yuka) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 共通の代表者: 凸版印刷株式会社 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.); 〒1108560 東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社 法務本部 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF ANALYZING ELECTROLYTIC COPPER PLATING SOLUTION, AND ANALYZING DEVICE THEREFOR AND PRODUCTION METHOD FOR SEMI-CONDUCTOR PRODUCT

(54) 発明の名称: 電気銅めっき液の分析方法、その分析装置及び半導体製品の製造方法

A...POTENTIAL / V vs. Ag/AgCl
B...TIME / S

(57) Abstract: A time-dependent change in potential at a cathode current density of 0.1-20 A/dm² is measured to thereby judge the effective embeddability and uniform electrodeposition property of an electrolytic copper plating solution. The measurement is carried out with the rotation speed of a working electrode set at 100-7500 r.m.p., and embeddability is judged from its curved shape. A curve of time-dependent change in potential for a specified time after starting electrolysis is approximated by Boltzman function, and a potential change speed dx and a potential convergent point A₂ are determined to judge embeddability.

(57) 要約: カソード電流密度が 0.1 ~ 20 A/dm² の電位の経時変化を測定することによって、電気銅めっき液の実効の埋めこみ性や均一電着性を判断する。作用電極の回転数を 100 ~ 7500 r.p.m.

[続葉有]



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

電気銅めっき液の分析方法、その分析装置及び半導体製品の製造方法
技術分野

本発明は、プリント基板、半導体パッケージ基板、または、半導体基
5 板など半導体製品に設けられたビアホールやトレンチ内に、電気銅めっ
きで銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液の分析方法、その分
析装置及び半導体製品の製造方法に関する。なお、本出願は、特許出願
2003年第082037号及び特許出願2003年第350544号
を基礎としており、その内容をここに組み込むものとする。

10 背景技術

電気銅めっき液においては、一般に、添加剤が用いられる。添加剤に
は促進剤と抑制剤があり、めっき液中に添加することにより、ビア底の
めっきは促進、ビアの外側のめっきは抑制され、ビア内がめっきで埋め
こまれる。このような現象を生じせしめるためには、促進剤と抑制剤の
15 作用のバランスが保たれていなければならない、添加剤成分の濃度管理が
重要である。

添加剤の濃度管理として提案されている方法の一つに、CV (C y c
l i c V o l t a m m e t r y) がある (例えば、R. H a a k, C.
O g d a n, D. T e n c h : P l a t i n g 64 (4), 1981
20 年4月参照)。CV分析の基礎は、めっき液中の不活性電極に電圧を印
加し直線的に電位を走査すると添加剤が銅の析出反応の分極を変え、そ
の結果、析出する銅の量に影響を及ぼすということである。測定された
銅めっきの析出量は、不活性電極を流れた電気量に比例するため、この
電気量を測定することで添加剤が分極を変える効果を評価することがで
25 きる。

この概念を用いた手法が、CVS (Cyclic Voltammetry Stripping) である。電位を周期的に変化させることで、電極表面に銅のめっきと剥離を繰り返し、めっきされた銅の量の尺度として、剥離の電気量を使用する。既知濃度液と現場液のめっき量の比率から、添加剤濃度を算出している。

- CVを添加剤の管理装置として使用することができるという主張、及び市販のCVS装置の有効性にもかかわらず、技術上の多くの問題が提起される。例えば、フィルドピア用電気銅めっきにおいて、めっき液を建浴してから時間が経過するにつれ、CVS測定によって添加剤の濃度管理をしていても、埋めこみ性が悪くなるという問題がある。これは、めっき中の添加剤成分が分解し、その効果が低減するのにも関わらず、CVS測定では、効果が低減した成分まで添加剤濃度として分析してしまうためと考えられる。

発明の開示

- 請求項1記載の発明は、添加剤を含有する電気銅めっき液の分析方法であって、カソード電流密度が $0.1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ での電位の経時変化を測定することによって、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

- 請求項2記載の発明は、前記電位の経時変化の測定が、作用電極の回転数を $100 \sim 7500 \text{ rpm}$ に制御して測定することを特徴とする請求項1記載の電気銅めっき液の分析方法である。

- 請求項3記載の発明は、前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線から、電解初期の電位変化速度、及び電位の収束点を求めることによって、埋めこみ性を判断することを特徴とする請求項1、又は請求項2記載の電気銅めっき液の分析方法である。

請求項 4 記載の発明は、前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線を下記数式 (1) にて表されるボルツマン関数で近似し、電位変化速度を示す $\frac{dx}{dt}$ を求めることによって、埋めこみ性を定量的に判断することを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 記載の

5 電気銅めっき液の分析方法である。

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}} + A_2 \quad \cdots (1)$$

請求項 5 記載の発明は、請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の

10 分析装置である。

請求項 6 記載の発明は、請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用い、液の状態が良好でなく、十分な埋め込み性が得られないと判断された場合には、経時変化曲線の形状を元に近づけるように、液の状態を操作することを特徴とする半導体製品の製

15 造方法である。

請求項 7 記載の発明は、半導体製品に設けられたビアホールやトレンチ内に、電気銅めっきで銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液の分析方法であって、電気銅めっき液に対し、作用電極 (回転電極)、参照電極、銅電極 (対極) から構成される電気化学セルを用い、作用電

20 極 (回転電極) をカソードとして、カソード電流密度が $0.1 \sim 2.0 \text{ A/dm}^2$ となるよう電解して、電解開始から一定時間のカソードと参照電極間の電位の経時変化を測定し、経時変化曲線の形状から、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

25 請求項 8 記載の発明は、前記電位の経時変化の測定が、作用電極の回

転数を 100～7500 rpm に制御して測定することを特徴とする請求項 7 記載の電気銅めっき液の分析方法である。

請求項 9 記載の発明は、前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線から、電解初期の電位変化速度、及び電位の収束点を求めることによって、埋めこみ性を判断することを特徴とする請求項 7、又は請求項 8 記載の電気銅めっき液の分析方法である。

請求項 10 記載の発明は、前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線を下記数式 (1) にて表されるボルツマン関数で近似し、初期の電位変化速度を示す dx 、及び電位の収束点を示す A_2 を求めることによって、埋めこみ性を定量的に判断することを特徴とする請求項 7～請求項 9 記載の電気銅めっき液の分析方法である。

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x-x_0}{dx}}} + A_2 \quad \cdots (1)$$

請求項 11 記載の発明は、請求項 7～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置である。

請求項 12 記載の発明は、請求項 7～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用い、液の状態が良好でなく、十分な埋め込み性が得られないと判断された場合には、経時変化曲線の形状を元に近づけるように、液の状態を操作することを特徴とする半導体製品の製造方法である。

請求項 13 記載の発明は、添加剤を含有する電気銅めっき液の分析方法であって、電気銅めっき液に対し、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電

極) をカソードとして、カソード電流密度が $0.1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ となるよう電解して、電解開始から一定時間の電位の経時変化を測定して、均一電着性 (皮膜物性及び膜厚均一性) を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

- 5 請求項 14 記載の発明は、前記電位の経時変化の測定が、作用電極 (回転電極) の回転数を $100 \sim 7500 \text{ rpm}$ に制御して測定することを特徴とする請求項 13 記載の電気銅めっき液の分析方法である。

- 請求項 15 記載の発明は、前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線から、電解初期の電位変化速度、及び
10 電位の収束点を求めることによって、埋めこみ性を判断することを特徴とする請求項 13、又は請求項 14 記載の電気銅めっき液の分析方法である。

- 請求項 16 記載の発明は、前記電位の経時変化の測定が、電位の経時変化曲線を下記数式 (1) にて表されるボルツマン関数で近似し、電位
15 変化速度を示す dx を求めることによって、均一電着性 (皮膜物性及び膜厚均一性) を定量的に判断することを特徴とする請求項 13～15 記載の電気銅めっき液の分析方法である。

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}} + A_2 \quad \cdots (1)$$

- 20 請求項 17 記載の発明は、請求項 13～請求項 16 のいずれか 1 項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置である。

- 請求項 18 記載の発明は、請求項 13～請求項 16 のいずれか 1 項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用い、液の状態が良好でなく、十分
25 な埋め込み性が得られないと判断された場合には、経時変化曲線の形状

を元に近づけるように、液の状態を操作することを特徴とする半導体製品の製造方法である。

- 請求項 19 記載の発明は、半導体製品に設けられたビアホールやトレ
ンチ内に、電気銅めっきで銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき
5 液の分析方法であって、電気銅めっき液に対し、作用電極（回転電極）、
参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電
極（回転電極）をカソードとして、カソード電流密度が $0.1 \sim 2.0 \text{ A} / \text{dm}^2$ となるよう電解して、作用電極（回転電極）の回転数を $0 \sim 7$
500 rpm の範囲内の 2 段階に制御して、それぞれの回転数において
10 カソードと参照電極間の電位の経時変化を測定し、それらの経時変化曲
線の比較をすることによって、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断す
ることを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

請求項 20 記載の発明は、請求項 19 記載の電気銅めっき液の分析方
法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置である。

- 15 請求項 21 記載の発明は、請求項 19 記載の電気銅めっき液の分析方
法を用い、液の状態が良好でなく、十分な埋め込み性が得られないと判
断された場合には、経時変化曲線の形状を元に近づけるように、液の状
態を操作することを特徴とする半導体製品の製造方法である。

図面の簡単な説明

- 20 図 1 は、含リン銅浸漬時間を変化させた場合の、めっき液の定電流電
位測定結果を示すグラフである。

図 2 は、抑制剤の濃度は標準濃度とし、促進剤の濃度を変化させた場
合のめっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

- 25 図 3 は、促進剤の濃度は標準濃度とし、抑制剤の濃度を変化させた場
合のめっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

図 4 は、図 1 に示した定電流電位測定結果の浸漬時間に対する d_x の変化を示すグラフである。

図 5 は、図 1 に示した定電流電解による電位測定結果の浸漬時間に対する A_2 の変化を示すグラフである。

5 図 6 は、電気銅めっき液の分析装置の一例を示す説明図である。

図 7 は、新液と 3000 A h r / L 程度の電解を行った劣化液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

図 8 は、添加剤の濃度を変化させためっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

10 図 9 は、図 7 に示した定電流電位測定結果の d_x を示すグラフである。

図 10 は、含リン銅を浸漬する前の、めっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

図 11 は、含リン銅浸漬時間を 24 時間浸漬させた場合の、めっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

15 図 12 は、含リン銅浸漬時間を 96 時間浸漬させた場合の、めっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

図 13 は、新液と、二ヶ月ごとに測定しためっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

20 図 14 は、図 13 に示した定電流電位測定結果の d_x を示すグラフである。

図 15 は、図 13 に示した定電流電位測定結果の A_2 を示すグラフである。

図 16 は、稼動中のスルーホールめっき用銅めっき槽から採取しためっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

25 図 17 は、新液と、5000 A h r / L 程度の電解を行った劣化液の

定電流電位測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に請求項 1～6 及び請求項 7～12 記載の発明による電気銅めっき液の分析方法を、その一実施の形態に基づいて説明する。添加剤を含む
5 有する電気銅めっき液の埋めこみ性の良い液と悪い液で、違いの現れる測定法を検討した。めっき液の組成は、硫酸銅 200 g/L、硫酸 100 g/L、塩化物イオン 50 mg/L とした。添加剤には、SPS (bis (3-sulfopropyl) disulfide disodium) を含む促進剤と、PEG (poly ethylene glycol)
10 ycol) を含む抑制剤を用いた。4級アンモニウム化合物をレベラーとして適量加えて用いた。

この電気銅めっき液では、液中含リン銅アノードを長時間、電流を流さないで浸漬すると、めっきを行った場合の埋めこみ性が低下する。これは、促進剤を過剰に添加した場合と類似の現象であり、含リン銅ア
15 ノード表面の金属銅と添加剤成分の反応により、液中に大きな促進効果を示す物質が生成したものと考えられる。しかし、このめっき液を、CVSを用いて添加剤成分の濃度測定を行うと、促進剤、抑制剤共、含リン銅アノードを浸漬する前後で、ほとんど同じとなる。

埋めこみ性が良い液には標準量の添加剤を調合したばかりの新しい液
20 (以後、新液と記す) を用い、埋めこみ性が悪い液には、含リン銅アノードを浸漬させておくと埋めこみ性が悪くなることから、標準量の添加剤を調合した液に含リン銅アノードを浸漬させた液 (以後、含リン銅浸漬液と記す) を用いた。含リン銅浸漬液は、新液 1 L 中に、含リン銅板を面積 100 cm²/L に規制してセットし、静止状態で 2、4、6、
25 8、24 h 放置して作製した。

請求項 1 ～ 6 及び請求項 7 ～ 1 2 に記載の発明では、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）をカソードとして、作用電極（回転電極）の回転数を 1 0 0 ～ 7 5 0 0 r p m に制御し、カソード電流密度が 0 . 1 ～ 2 0 A / d m² となるよう定電流電解して、カソードと参照電極の間の電位の経時変化を測定する。参照電極としては、A g / A g C l、または、H g / H g₂ S O₄ が、作用電極（回転電極）としては、白金円盤電極が用いられるが、これらに限定されるものではない。

新液と含リン銅浸漬液との差異を見出すための最適なカソード電流密度は、添加剤成分のバランスによって変わるため、めっき液によって設定するのが望ましい。一般的にはカソード電流密度は 0 . 1 ～ 2 0 A / d m²、好ましくは、0 . 1 ～ 5 A / d m² がよい。0 . 1 A / d m² 以下では、埋めこみ性の良い液と悪い液で測定結果に違いが現れにくく、5 A / d m² 以上では、電位が安定しにくいためである。

測定時の作用電極の回転数は、回転の効果が現れる 1 0 0 r p m 以上が好ましい。また、7 5 0 0 r p m 以上では、機械的に回転数の制御が難しいので好ましくない。測定時間は、電位の値がほぼ安定するまでで、短時間であるほど好ましい。通常、1 0 ～ 4 0 分間程度である。

図 1 に、含リン銅浸漬時間を変化させた電気銅めっき液の定電流電解における電位測定結果を示す。第一の発明の電位測定結果と同様の結果となった。図 1 に示すように、電位の経時変化曲線は、全般的に、初期に大きく変化し、経時的に一定値に収束する傾向を示すが、含リン銅浸漬時間が長くなるほど、0 h の時の曲線からのかい離を示している。また、含リン銅浸漬時間が長くなるほど、電解初期での電位変化速度が速いこと、および、収束値がより正の電位にシフトすることがわかる。含

リン銅浸漬時間が長いほど、ビア穴の埋めこみ性が低下することがわかっており、これらの経時変化曲線は、埋めこみ性と相関あることを示している。

図 2、3 に添加剤の濃度を変化させためっき液の定電流電位測定結果を示す。上記の液はいずれも、添加剤を調合したばかりの新液とした。

図 2 には、抑制剤の濃度は標準濃度とし、促進剤の濃度を変化させた液の定電流電位測定結果を示す。図 3 には、促進剤の濃度は標準濃度とし、抑制剤の濃度を変化させた液の定電流電位測定結果を示す。促進剤の濃度を高くすると、初期の電位変化速度は速くなり、収束する電位は高くなった。また、抑制剤の濃度を高くすると、初期の電位変化速度はあまり変わらないが、収束する電位は低くなった。従って、電解初期での電位変化速度は添加剤濃度によっても変化することから、埋めこみ性を評価する場合には、CVS 測定によって、添加剤の濃度を管理した液を用いることが好ましい。

請求項 1 ～ 6 及び請求項 7 ～ 12 に記載の発明は、電位の経時変化を測定し、図 1 のような経時変化曲線を得て、さらにこれを用いて、埋めこみ性を判断する手法、および、装置を提案するものである。判断の手法としては、図 1 の曲線の全体的な形状を用いて判断することが挙げられる。図 1 の中では、0 h のめっき液が最も埋めこみ性に優れているため、この曲線の形状に近いものを良好と判断することができる。

さらに、この曲線の特徴を解析すると、電解初期での電位変化速度、および、収束値を指標として判断することができる。電位変化速度は、ある時間 t_1 、 t_2 ($t_1 < t_2$) における電位をそれぞれ E_1 、 E_2 とした時、 $(E_1 - E_2) / (t_1 - t_2)$ と規定され、収束値は、測定時間内でできるだけ電位変化速度が小さくなる、ある時間 t_3 ($t_3 > t_1$ 、 t_2) で

の電位 E_3 として規定することができる。 t_1 、 t_2 、 t_3 は、この方法を適用する系によって適切な値が異なるため、実用性に従い、任意に設定することができる。

さらには、この経時変化曲線を前記数式 (1) に示されるボルツマン関数に近似して、電位変化速度を示す $d x$ 、及び電位の収束点を示す A_2 を求めることによって、埋めこみ性を定量的に判断する。図 4 に、図 1 のデータから求めた $d x$ と、含リン銅浸漬時間の関係を示す。含リン銅浸漬時間が長く、初期の電位変化速度が速いほど、 $d x$ が小さい値となっている。 $d x$ が小さいほど、埋めこみ性が悪いと判断できる。図 5 には、同様に求めた A_2 の値を示す。含リン銅浸漬時間が長く、 A_2 が正であるほど、埋めこみ性が悪いと判断できる。なお、経時変化曲線のボルツマン関数へのフィッティングには、市販の解析用ソフトウェアを用いることができる。

図 6 は、請求項 5 又は請求項 11 に記載の発明による電気銅めっき液の分析装置の一例を示した図である。第一の発明による電気銅めっき液の分析装置の一例と同一のものである。作用電極（回転電極）の回転数は、専用コントローラ 10 を介して、制御用コンピュータ 9 で制御する。回転数可変攪拌部 1 は、回転数が 100 ～ 7500 rpm で制御可能なものとする。コンピュータの制御により電圧・電流発生装置 8 から、電気化学セルに電流が流され、マルチメータ 7 により電位が測定される。測定条件に従って定電流電位測定が開始すると、測定結果がリアルタイムに表示され、データ収集が開始される。測定が終了し、データ収集が完了すると電位の経時変化曲線が、制御用コンピュータのモニタ上に表示され、予め記録しておいた、埋めこみ性良好な状態でのものと比較することができる。また、制御用コンピュータ 9 においてデータ範囲指定

に基づいたデータ部が演算され、電位変化速度、収束点、および、ボルツマン関数に近似した場合の $d x$ 、 A_2 が表示される。

請求項 1 ～ 請求項 6 又は請求項 7 ～ 12 に記載の発明の方法、装置を用いて、半導体製品の電気銅めっき液のピア埋めこみ性が判断できる。

- 5 その結果、液の状態が良好でなく、十分な埋めこみ性が得られないと判断された場合には、経時変化曲線の形状を元に近づけるように、液の状態を操作する必要がある。この操作としては、以下のような方法が考えられる。

(1) 添加剤濃度の調整

- 10 添加剤の成分である促進剤、抑制剤をそれぞれ適宜加える。電位の経時変化曲線は、促進剤の添加で正方向に、抑制剤の添加で負の方向にシフトする。

(2) 銅 (I) イオンの酸化処理

- 15 電気銅めっき液中に、含リン銅アノードなどの銅金属を浸漬すると、添加剤成分と銅金属の反応により、銅 (I) イオンが生じ、この濃度が高くなることで埋めこみ性が低下すると考えられる。従って、銅 (I) イオンを銅 (II) イオンに酸化処理して濃度を低下させることで、埋めこみ性を改善することができる。

- 20 酸化処理の方法としては、エアレーションによる空気酸化、過酸化水素や次亜塩素酸塩などの酸化剤の添加、および、不溶性アノードを用いた電解酸化などが挙げられる。

(3) 活性炭処理

- 25 特に、めっき液を長期間使用した場合には、添加剤の分解生成物が液中に蓄積し、それが、埋めこみ性にも影響する。したがって、この分解生成物を活性炭処理により除去することで、めっき液の状態を戻すこと

ができる。活性炭処理は、バッチで行うことの他に、活性炭フィルターを用いて連続的に液循環することでも行うことができる。いずれの場合にも、処理の程度を調整して埋めこみ性を最適化できるように行う必要がある。この時、電位の経時変化曲線を、埋めこみ性良好な場合に近づけるようにすることが、最適化の手法となる。

以下に請求項 13～18 に記載の発明による電気銅めっき液の分析方法について説明する。添加剤を含有する電気銅めっき液の劣化状態の違い良い液と悪い液で、違いの現れる測定法を検討した。めっき液の組成は、硫酸銅 75 g/L、硫酸 190 g/L、塩化物イオン 50 mg/L とした。添加剤には、市販のプリント配線板用銅めっき添加剤（日本リーロナール（株）、カパーグリーム ST-901）を用いた。

良い液には標準量の添加剤を調合したばかりの新しい液（以後、新液と記す）を用い、悪い液には、電解量の負荷により皮膜物性及び膜厚均一性が悪くなることから、標準量の添加剤を調合した液を電解めっきして 3000 A h r/L 程度の電解を行った液（以後、劣化液と記す）を用いた。

請求項 13～18 記載の発明では、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）をカソードとして、作用電極（回転電極）の回転数を 100～7500 rpm に制御し、前項のように、カソード電流密度が 0.1～2.0 A/dm² となるよう定電流電解して、カソードと参照電極の間の電位の経時変化を測定する。参照電極としては、Ag/AgCl、または、Hg/Hg₂SO₄ が、回転電極としては、白金円盤電極が用いられるが、これらに限定されるものではない。

新液と劣化液との差異を見出すための最適なカソード電流密度は、添

加剤成分のバランスによって変わるため、めっき液によって設定するのが望ましい。一般的にはカソード電流密度は $0.1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ 、好ましくは、 $0.5 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ 以下がよい。 0.1 A/dm^2 以下では、埋めこみ性の良い液と悪い液で測定結果に違いが現れにくく、 5 A/dm^2 以上では、電位が安定しにくいためである。

測定時の作用電極（回転電極）の回転数は、回転の効果が現れる 1000 rpm 以上が好ましい。また、 7500 rpm 以上では、機械的に回転数の制御が難しいので好ましくない。測定時間は、電位の値がほぼ安定するまでで、短時間であるほど好ましい。通常、 $10 \sim 40$ 分間程度である。

図7に、新液と 3000 Ahr/L 程度の電解を行った劣化液の定電流電位測定結果を示す。めっき液を調合してから電解量の負荷が増すことにより、電解初期での電位変化速度が速く、収束する電位は低くなることが導かれた。すなわち、電解初期での電位変化速度から、均一電着性（皮膜物性及び膜厚均一性）に及ぼすめっき液の劣化状態の評価ができることを見出した。

図8に、添加剤の濃度を変化させためっき液の定電流電位測定結果を示す。上記の液はいずれも、添加剤を調合したばかりの新液とした。添加剤の濃度を高くすると、初期の電位変化速度は遅くなり、収束する電位は高くなった。従って、電解初期での電位変化速度は添加剤濃度によっても変化することから、埋めこみ性を評価する場合には、CVS測定によって、添加剤の濃度を管理した液を用いることが好ましい。

また、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）の3極の位置関係は、常に固定して測定を行うことが好ましい。定電流測定での電位は3極の位置関係で大きく変化するため、被測定液を変える度に3極

を設定し直す必要がある装置は好ましくない。従って、再現性の良いデータを得るためには、装置側に3極が固定され、3極が浸る位置に、被測定液が常に設定できる装置が望ましい。

また、図9に、図7に示した定電流電位測定結果の d_x を示す。初期
5 の電位変化速度が速いほど、 d_x が大きい値となっている。 d_x が大きいほど、めっき液の劣化が進んだ状態の液であると判断できる。

請求項17記載の発明による電気銅めっき液の分析装置も図6に示される請求項5記載の発明による電気銅めっき液の分析装置の一例と同一のもので、作用電極（回転電極）の回転数は、専用コントローラ10を
10 介して、制御用コンピュータ9で制御する。回転数可変攪拌部1は、回転数が100～7500rpmで制御可能なものとする。測定条件に従って定電流電位測定が開始すると、測定結果がリアルタイムに表示され、データ収集が開始される。測定が終了し、データ収集が完了すると制御用コンピュータ9においてデータ範囲指定に基づいたデータ部が演算さ
15 れ、 d_x が表示される。

以下に請求項19～21に記載の発明による電気銅めっき液の分析方法について説明する。添加剤を含有する電気銅めっき液の埋めこみ性の良い液と悪い液で、違いの現れる測定法を検討した。電気銅めっき液の組成は、硫酸銅（5水和物）200g/L、硫酸100g/L、塩化物
20 イオン50mg/Lとした。添加剤は、有機イオウ化合物を促進剤として、ポリエーテル化合物を抑制剤として、4級アンモニウム化合物をレベラーとして適量加えて用いた。

この電気銅めっき液では、液中に含リン銅アノードを長時間、電流を流さないで浸漬すると、めっきを行った場合の埋めこみ性が低下する。
25 これは、促進剤を過剰に添加した場合と類似の現象であり、含リン銅ア

ノード表面の金属銅と添加剤成分の反応により、液中に大きな促進効果を示す物質が生成したものと考えられる。しかし、このめっき液を、C V Sを用いて添加剤成分の濃度測定を行うと、促進剤、抑制剤共、含リン銅アノードを浸漬する前後で、ほとんど同じとなる。

- 5 そこで、同一の添加剤成分濃度の液を調整し、第一の発明と同様に、標準量の添加剤を調合したばかりの新しい液（以後、新液と記す）と、その液に含リン銅アノードを浸漬させた液（以後、含リン銅浸漬液と記す）を用い、測定を行った。含リン銅浸漬液は、新液 1 L 中に、含リン銅板を表面積 $100 \text{ cm}^2 / \text{L}$ に規制して浸漬し、静止状態で 24 h、
- 10 96 h 放置して作製した。

- 請求項 19～21 記載の発明では、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）をカソードとして、作用電極（回転電極）の回転数を $0 \sim 7500 \text{ rpm}$ に制御し、カソード電流密度が $0.1 \sim 20 \text{ A} / \text{dm}^2$ となるよう定電流電解して、カソードと参照電極の間の電位の経時変化を測定する。参照電極としては、 Ag / AgCl 、または、 $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4$ が、作用電極（回転電極）としては、白金円盤電極が用いられるが、これらに限定されるものではない。
- 15

- 新液と含リン銅浸漬液との差異を見出すための最適なカソード電流密度は、添加剤成分のバランスによって変わるため、めっき液によって設定するのが望ましい。一般的にはカソード電流密度は $0.1 \sim 20 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 5 \text{ A} / \text{dm}^2$ がよい。 $0.1 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以下では、埋めこみ性の良い液と悪い液で測定結果に違いが現れにくく、 $5 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以上では、電位が安定しにくいためである。
- 20

- 25 測定時の作用電極（回転電極）の回転数は、 $0 \sim 7500 \text{ rpm}$ の 2

段階で任意に選択できる。7500rpm以上では、機械的に回転数の制御が難しいので好ましくない。測定時間は、電位の値がほぼ安定するまでで、短時間であるほど好ましい。通常、10～40分間程度である。

図10は、新液についての作用電極（回転電極）の回転数0および2500rpmでの定電流電解における電位測定結果を示す。さらに、図11、図12はそれぞれ、含リン銅浸漬時間が24、96時間の含リン銅浸漬液での同様な測定結果である。これより、2段階の回転数での電位の経時変化曲線は、含リン銅浸漬時間によって大きく変化していることがわかる。

10 通常のフィルドビア電気銅めっきでは、ビア穴の入り口ではめっき液の液流速が大きく、ビア穴の内部では、流速が極めて小さくなっている。そこで、フィルドビアめっきで、埋めこみ性が優れた状態とは、液流速が大きい状態で析出反応が抑制され、液流速が小さい状態で析出反応が促進された状態と考えられる。析出反応の抑制、促進の状態は、電位測定でそれぞれ、負、正方向に電位シフトすることで検出できる。

図10、11、12より、浸漬時間が長いほど、回転数による電位の差が大きくなっていることがわかる。そして、回転数2500rpmでの電位が正方向（促進）、回転数0rpmでの電位が負方向（抑制）になることから、埋めこみ性が低下する方向であることを読み取ることができる。そして、実際にも、含リン銅浸漬時間が長いほど、ビア穴の埋めこみ性が低下することがわかっており、これらの経時変化曲線は、埋めこみ性の挙動をうまく説明できている。

図6は、請求項20記載の発明による電気銅めっき液の分析装置の一例を示した図である。請求項5記載の発明による電気銅めっき液の分析装置の一例と同一のものである。

作用電極（回転電極）の回転数は、専用コントローラ 10 を介して、制御用コンピュータ 9 で制御する。回転数可変攪拌部 1 は、回転数が 0 ～ 7 5 0 0 r p m で制御可能なものとする。測定条件に従って定電流電位測定が開始すると、測定結果がリアルタイムに表示され、データ収集
5 が開始される。測定が終了し、データ収集が完了すると電位の経時変化曲線が、制御用コンピュータのモニタ上に表示される。

請求項 19 ～ 21 に記載の発明の方法、装置を用いて、半導体製品の電気銅めっき液のビア埋めこみ性が判断できる。その結果、液の状態が良好でなく、十分な埋めこみ性が得られないと判断された場合には、液
10 の状態を戻す必要がある。この方法としては、請求項 7 ～ 12 に記載の発明におけると同様に、以下のような、前記（1）添加剤濃度の調整、（2）銅（I）イオンの酸化処理、（3）活性炭処理などの方法が考えられる。

<実施例 1>

15 以下に、実施例 1 ～ 3 により請求項 1 ～ 6 に記載の発明を詳細に説明する。装置は図 6 に示された構成のものを用いた。

稼働中のフィルドビア用銅めっき槽から、CVS 測定によって添加剤の濃度を管理されためっき液（被測定めっき液 5）を 100 ml 採取し、ビーカーに入れ、専用スタンド 6 にセットした。ただし、測定するめ
20 き液は、放置しておく状態が変化するため、めっき液を採取して 2 日以内の液とした。

参照電極 2 には、二重構造の Ag / AgCl 参照電極（外部液には 10 v o l % H₂SO₄、内部液には 0.1 m o l / L KCl 10 v o l % H₂SO₄、内部液中に Ag / AgCl）、作用電極 3 には、白金回
25 転電極（電極面積 4 π mm²）、対極 4 には銅柱（直径 8 mm）を用いた。

白金回転電極の電流密度が 1 A/dm^2 となるように電流を設定した。電圧レンジは $\pm 1 \text{ V}$ 、電流レンジは 10 mA 、サンプル間隔は 3 s 、白金回転電極の回転数は 2500 rpm に設定した。測定時間は 40 分間に設定した後、定電流電位測定を開始した。

- 5 測定が終了し、データ収集が完了すると、自動的に電位の経時変化曲線を前記ボルツマン関数に近似され、 dx が算出された。 dx の大小から、被測定液のビアの埋めこみ性を判断した。

<実施例 2>

- 稼動中のフィルドビア用銅めっき槽から、二ヶ月ごとにめっき液を採取し、実施例 1 と同様の測定条件で定電流電位測定した。上記の液は、
10 いずれも CVS 測定によって、添加剤濃度を一定濃度に管理されているものとした。

- 図 1 3 に、上記の液と同じ添加剤濃度を示す新液と、二ヶ月ごとのめっき液の定電流電位測定結果を示す。図 1 4 には、図 1 3 に示した定電
15 流電位測定結果の dx を示す。図 1 3、1 4 より、CVS 測定により添加剤濃度を一定濃度に管理していても、埋めこみ性は低下していることがわかった。

<実施例 3>

- 新液を作製して 2 分割し、一方には何も入れず、もう一方には含リン
20 銅板を面積 $100 \text{ cm}^2/\text{L}$ に規制してセットし、静止状態で 48 時間放置した。両方の液を用いて、径 $100 \mu\text{m}$ 、深さ $75 \mu\text{m}$ のビアにめっきした。前者ではビアは埋めこまれたが、後者では埋めこまれなかった。

- 両方の液を、CVS 測定により、促進剤、抑制剤の濃度を測定したが、
25 濃度は、誤差程度しか異ならなかった。このことから、CVS 測定によ

る添加剤の濃度管理だけでは、ビアの埋めこみ性を判断できないといえる。

<実施例 4>

以下に、実施例 4、5 により請求項 7～12 記載の発明を詳細に説明する。装置は、図 6 に示された構成のものを用いた。

硫酸銅（5 水和物）200 g/L、硫酸 100 g/L、塩化物イオン 50 mg/L の組成の電気銅めっき液を調製し、添加剤として、有機イオウ化合物、ポリエーテル化合物、4 級アンモニウム化合物をそれぞれ適量加えて用いた。この新液を 2 分割し、一方にはそのまま、もう一方には含リン銅板を面積 100 cm²/L に規制して浸漬し、静止状態で 24 時間放置した。両方の液を用いて、表面に無電解銅めっきを 1 μm 付けて導電化処理された径 100 μm、深さ 75 μm のビア穴を含む基板にめっきした。前者ではビアは埋めこまれたが、後者では埋めこまなかった。両方の液を、CVS 測定により、促進剤、抑制剤の濃度を測定したが、濃度は、ほとんど異ならなかった。このことから、CVS 測定による添加剤の濃度管理だけでは、ビアの埋めこみ性を判断できないといえる。

この液を本発明の方法で解析した。めっき液を 100 ml 採取し、ビーカーに入れ、専用スタンド 6 にセットした。参照電極 2 は Ag/AgCl を、作用電極（回転電極）3 は白金円盤電極（電極面積 4 π mm²）、および対極 4 は円柱状の銅（直径 8 mm）を用いた。

白金回転電極の電流密度が 1 A/dm²となるように電流を設定した。電圧レンジは ±1 V、電流レンジは 10 mA、サンプル間隔は 3 s、白金回転電極の回転数は 2500 rpm に設定した。測定時間は 40 分間に設定した後、定電流電位測定を開始した。

測定が終了し、データ収集が完了すると、自動的に電位の経時変化曲線が、コンピュータのモニタ画面に示された。これは、図 1 の経時変化曲線の 0 h、24 h のものと同じであり、曲線の形状は著しく異なる。これより、CVS 測定では検出できなかった、めっき液による埋めこみ性の差異を、本発明により検出できることが確認された。

さらに、この経時変化曲線をボルツマン関数に近似し、 dx および A_2 の値を算出した。この結果を表 1 に示す。このように、埋めこみ性の低下した液は、 dx の値が小さく、 A_2 の値が正にシフトすることで判断できることが確認された。

10

表 1

| | 0h | 24h |
|-----------------------|--------|--------|
| dx | 586 | 46 |
| $A_2(V_{vs.Ag/AgCl})$ | -0.082 | -0.036 |

<実施例 5>

稼動中のフィルドピア用銅めっき槽から、二ヶ月ごとにめっき液を採取し、実施例 4 と同様の測定条件で定電流電位測定した。上記の液は、いずれも CVS 測定によって、添加剤濃度が一定濃度に管理されているものである。比較のため、同じ添加剤濃度に調整した新液についても測定を行った。

図 1 3 に、上記の液と同じ添加剤濃度を示す新液と、二ヶ月ごとのめっき液の定電流電位測定結果を示す。実施例 2 と同様の結果であった。図 1 4、1 5 には、図 1 3 に示した定電流電解での電位測定結果における dx 、 A_2 の値をそれぞれ示す。図 1 3 より、CVS 測定により添加剤濃度を一定濃度に管理していても、電位の経時変化曲線の形状は変化しており、CVS 測定では得られない情報を得られることが、ここでも

確認された。

- これらの液を用いためっきでのビア穴の埋めこみ性は、6月のもので、ビア穴の入り口付近に窪みがある形状となり、埋めこみ性が不十分であった。また、図7、9より、 d_x 、 A_2 の値が変化しており、これらの
- 5 値を求めて管理することで、埋めこみ性を評価することもできる。

<実施例6>

以下に実施例6、7により請求項13～18記載の発明を詳細に説明する。装置は、図6に示された構成のものを用いた。

- 稼動中のスルーホールめっき用銅めっき槽から、CVS測定によって
- 10 添加剤の濃度を管理されためっき液を100ml採取し、ビーカーに入れ、専用スタンド6にセットした。ただし、測定するめっき液は、めっき液を採取して2日以内の液とした。

- この液を本発明の方法で解析した。めっき液を100ml採取し、ビーカーに入れ、専用スタンド6にセットした。参照電極2には、Ag/
- 15 AgCl参照電極、作用電極（回転電極）3には、白金円盤電極（電極面積 $4\pi\text{mm}^2$ ）、対極4には銅柱（直径8mm）を用いた。

- 白金回転電極の電流密度が $1\text{A}/\text{dm}^2$ となるように電流を設定した。電圧レンジは $\pm 1\text{V}$ 、電流レンジは 10mA 、サンプル間隔は 3s 、白金回転電極の回転数は 2500rpm に設定した。測定時間は20分間
- 20 に設定した後、定電流電位測定を開始した。図16に上記のめっき液の定電流電位測定結果を示す。

測定が終了し、データ収集が完了すると、自動的に電位の経時変化曲線を前記ボルツマン関数に近似され、 d_x が算出された。 d_x の大小から、被測定液の劣化状態を判断した。

- 25 <実施例7>

新液を作製して2分割し、一方には、電解めっきして5000Ahr/L程度の電解を行った劣化液を用いた。両方の液を用いて、実施例6と同様の測定条件で定電流電位測定した。上記の液は、いずれもCVS測定によって、添加剤濃度を一定濃度に管理されているものとした。

- 5 図17に、上記の液と同じ添加剤濃度を示す新液と、5000Ahr/L程度の電解を行った劣化液の定電流電位測定結果を示す。CVS測定により添加剤濃度を一定濃度に管理していても、めっき液の劣化状態が悪くなっていることが判った。

- 10 また、両方の液を用いて、径100μm、深さ75μmのビアにめっきした。それぞれに対して、皮膜物性とスローイングパワーを計測した。前者ではスローイングパワーが約73%、抗張力312N/mm²、延性19%。硬度121Hvであったが、後者ではスローイングパワーが約51%、抗張力302N/mm²、延性15.6%、硬度120Hvになり、スローイングパワーと延性の項目で数値低下が確認された。

15 <実施例8>

以下に実施例8により請求項19～21記載の発明を詳細に説明する。装置は、図6に示された構成のものを用いた。

- 20 硫酸銅（5水和物）200g/L、硫酸100g/L、塩化物イオン50mg/Lの組成の電気銅めっき液を調製し、添加剤として、有機イオウ化合物、ポリエーテル化合物、4級アンモニウム化合物をそれぞれ適量加えて用いた。この新液を2分割し、一方にはそのまま、もう一方には含リン銅板を面積100cm²/Lに規制して浸漬し、静止状態で96時間放置した。

- 25 両方の液を用いて、表面に無電解銅めっきを1μm付けて導電化処理された径100μm、深さ75μmのビア穴を含む基板にめっきした。

前者ではビアは埋めこまれたが、後者では埋めこまれなかった。両方の液を、CVS測定により、促進剤、抑制剤の濃度を測定したが、濃度は、ほとんど異ならなかった。このことから、CVS測定による添加剤の濃度管理だけでは、ビアの埋めこみ性を判断できないといえる。

- 5 この液を本発明の方法で解析した。めっき液を100ml採取し、ビーカーに入れ、専用スタンド6にセットした。参照電極2はAg/AgClを、作用電極（回転電極）3は白金円盤電極（電極面積 $4\pi\text{mm}^2$ ）、および対極4は円柱状の銅（直径8mm）を用いた。

白金回転電極の電流密度が 1A/dm^2 となるように電流を設定した。

- 10 電圧レンジは $\pm 1\text{V}$ 、電流レンジは 10mA 、サンプル間隔は 3s 、白金回転電極の回転数は最初 0rpm として測定し、次に、液を入れ替えて 2500rpm で測定した。測定時間は40分間とした。

- 新液についての測定結果が図10、96時間含リン銅浸漬液についての測定結果が図12である。これより、CVS測定では検出できなかった、めっき液による埋めこみ性の差異を、本発明により検出できることが確認された。
- 15

- 以上、実施例を用いて説明したように、請求項1～6記載の発明によれば、めっき液が老化すると、CVS測定によって添加剤の濃度管理をしていても埋めこみ性が悪くなるという問題があった。しかし、本発明
- 20 の分析を行うことにより、CVS測定では同じ添加剤濃度を示すめっき液でも、埋めこみ性の良し悪しを判断することができるようになった。本発明の分析結果から、埋めこみ性が悪いと判断された場合には、めっき液中の添加剤を除去する、または新しく添加剤を追加するなどの操作を施すことができ、より高精度の管理が可能となった。

- 25 請求項7～12記載の発明によれば、電気銅めっきでビア穴に銅金属

を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液では、めっき液の経時変化により、埋めこみ性が悪くなるという問題があった。しかし、本発明の分析を行うことにより、CVS測定では同じ添加剤濃度を示すめっき液でも、埋めこみ性の良し悪しを判断することができるようになった。本発明の

5 分析結果から、埋めこみ性が悪いと判断された場合には、めっき液中の添加剤濃度を調整する、酸化処理を行う、または活性炭処理を行うなどの操作を施すことができ、より高精度の管理が可能となった。

請求項13～18記載の発明によれば、めっき液が劣化すると、CVS測定によって添加剤の濃度管理をしていても皮膜物性や均一性が悪くなるという問題があった。しかし、本発明の分析を行うことにより、CVS測定では同じ添加剤濃度を示すめっき液でも、それらの良し悪しを判断することができるようになった。本発明の分析結果から、均一電着性（皮膜物性及び膜厚均一性）が悪いと判断された場合には、めっき液中の添加剤を除去する、または新しく添加剤を追加するなどの操作を施

10

15 することができ、より高精度の管理が可能となった。

請求項19～21記載の発明によれば、電気銅めっきでビア穴に銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液では、めっき液の経時変化により、埋めこみ性が悪くなるという問題があった。しかし、本発明の分析を行うことにより、CVS測定では同じ添加剤濃度を示すめっき液でも、埋めこみ性の良し悪しを判断することができるようになった。本発明の分析結果から、埋めこみ性が悪いと判断された場合には、経時変化曲線の形状が元に近づくようにめっき液中の添加剤濃度を調整する、酸化処理を行う、または活性炭処理を行うなどの操作を施すことができ、より高精度の管理が可能となった。

20

25 産業上の利用可能性

本発明の活用例としては、プリント基板、半導体パッケージ基板、または、半導体基板など半導体製品に設けられたビアホールやトレンチ内に、銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液で、より高精度な管理が必要とされる場合の分析方法及びその分析装置が挙げられる。

請 求 の 範 囲

1. 添加剤を含有する電気銅めっき液の分析方法であって、カソード電流密度が $0.1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ での電位の経時変化を測定することによって、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法。

2. 前記電位の経時変化の測定が、作用電極の回転数を $100 \sim 7500 \text{ rpm}$ に制御して測定することを特徴とする請求項1記載の電気銅めっき液の分析方法。

3. 前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線から、電解初期の電位変化速度、及び電位の収束点を求めることによって、埋めこみ性を判断することを特徴とする請求項1、又は請求項2記載の電気銅めっき液の分析方法。

4. 前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線を下記数式(1)にて表されるボルツマン関数で近似し、電位変化速度を示す dx を求めることによって、埋めこみ性を定量的に判断することを特徴とする請求項1～請求項3記載の電気銅めっき液の分析方法。

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x-x_0}{dx}}} + A_2 \quad \dots (1)$$

5. 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置。

6. 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用い、液の状態が良好でなく、十分な埋め込み性が得られないと判断された場合には、経時変化曲線の形状を元に近づけるように、液の状態を操作することを特徴とする半導体製品の製造方法。

7. 半導体製品に設けられたビアホールやトレンチ内に、電気銅めっきで銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液の分析方法であって、電気銅めっき液に対し、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）を

5 カソードとして、カソード電流密度が $0.1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ となるよう電解して、電解開始から一定時間のカソードと参照電極間の電位の経時変化を測定し、経時変化曲線の形状から、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法。

8. 前記電位の経時変化の測定が、作用電極の回転数を $100 \sim 7500 \text{ rpm}$ に制御して測定することを特徴とする請求項7記載の電気銅めっき液の分析方法。

10

9. 前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線から、電解初期の電位変化速度、及び電位の収束点を求めることによって、埋めこみ性を判断することを特徴とする請求項7、又は請求項8記載の電気銅めっき液の分析方法。

15

10. 前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線を下記数式（1）にて表されるボルツマン関数で近似し、初期の電位変化速度を示す $d x$ 、及び電位の収束点を示す A_2 を求めることによって、埋めこみ性を定量的に判断することを特徴とする請求項7～請求項9記載の電気銅めっき液の分析方法。

20

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}} + A_2 \quad \dots (1)$$

11. 請求項7～請求項10のいずれか1項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置。

12. 請求項7～請求項10のいずれか1項に記載の電気銅めっき液の

25

分析方法を用い、液の状態が良好でなく、十分な埋め込み性が得られないと判断された場合には、経時変化曲線の形状を元に近づけるように、液の状態を操作することを特徴とする半導体製品の製造方法。

1 3. 添加剤を含有する電気銅めっき液の分析方法であって、電気銅めっき液に対し、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）をカソードとして、カソード電流密度が $0.1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ となるよう電解して、電解開始から一定時間の電位の経時変化を測定して、均一電着性（皮膜物性及び膜厚均一性）を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法。

1 4. 前記電位の経時変化の測定が、作用電極（回転電極）の回転数を $100 \sim 7500 \text{ rpm}$ に制御して測定することを特徴とする請求項 1 3 記載の電気銅めっき液の分析方法。

1 5. 前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線から、電解初期の電位変化速度、及び電位の収束点を求めることによって、埋めこみ性を判断することを特徴とする請求項 1 3、又は請求項 1 4 記載の電気銅めっき液の分析方法。

1 6. 前記電位の経時変化の測定が、電位の経時変化曲線を下記数式（1）にて表されるボルツマン関数で近似し、電位変化速度を示す dx を求めることによって、均一電着性（皮膜物性及び膜厚均一性）を定量的に判断することを特徴とする請求項 1 3 ～ 1 5 記載の電気銅めっき液の分析方法。

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}} + A_2 \quad \cdots (1)$$

1 7. 請求項 1 3 ～ 請求項 1 6 のいずれか 1 項に記載の電気銅めっき液

の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置。

18. 請求項13～請求項16のいずれか1項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用い、液の状態が良好でなく、十分な埋め込み性が得られないと判断された場合には、経時変化曲線の形状を元に近づけるように、液の状態を操作することを特徴とする半導体製品の製造方法。

19. 半導体製品に設けられたビアホールやトレンチ内に、電気銅めっきで銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液の分析方法であって、電気銅めっき液に対し、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）をカソードとして、カソード電流密度が $0.1 \sim 2.0 \text{ A/dm}^2$ となるよう電解して、作用電極（回転電極）の回転数を $0 \sim 7500 \text{ rpm}$ の範囲内の2段階に制御して、それぞれの回転数においてカソードと参照電極間の電位の経時変化を測定し、それらの経時変化曲線の比較をすることによって、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法。

20. 請求項19記載の電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置。

21. 請求項19記載の電気銅めっき液の分析方法を用い、液の状態が良好でなく、十分な埋め込み性が得られないと判断された場合には、経時変化曲線の形状を元に近づけるように、液の状態を操作することを特徴とする半導体製品の製造方法。

1/9

図 1

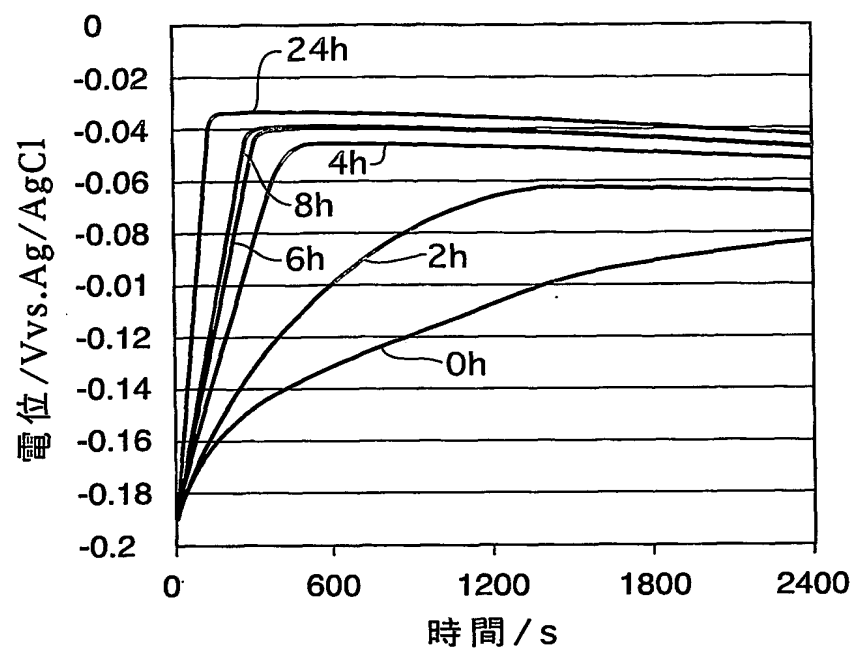
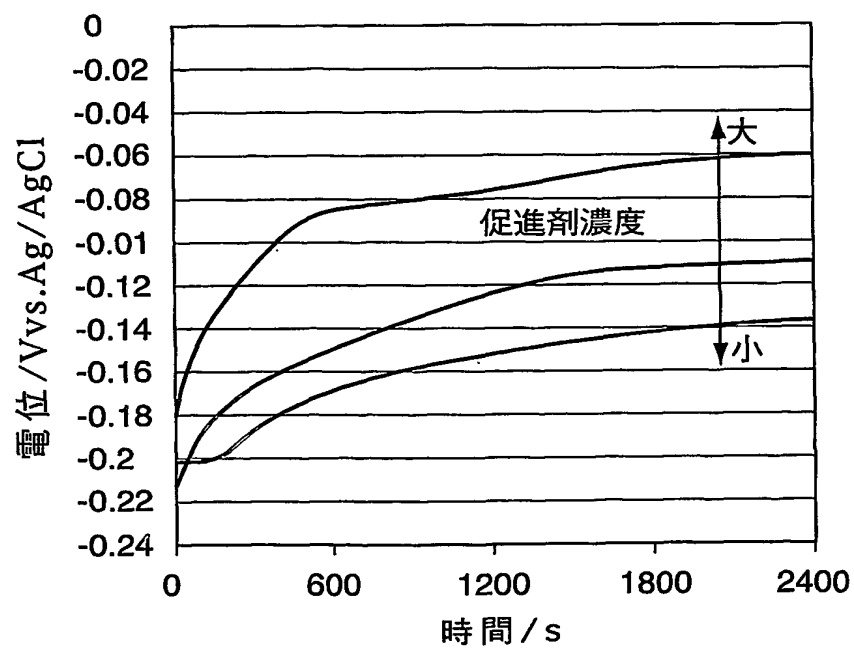


図 2



2/9

図 3

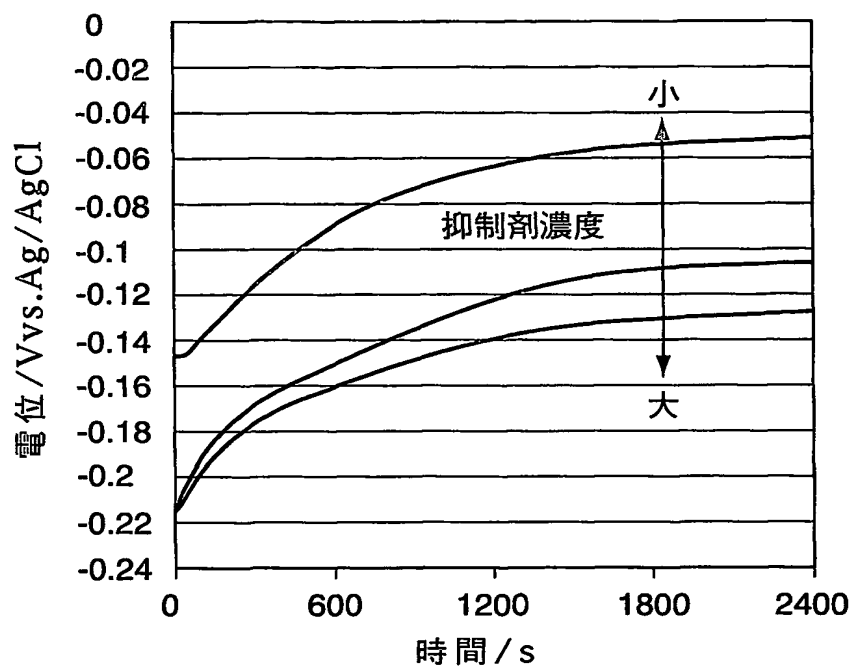
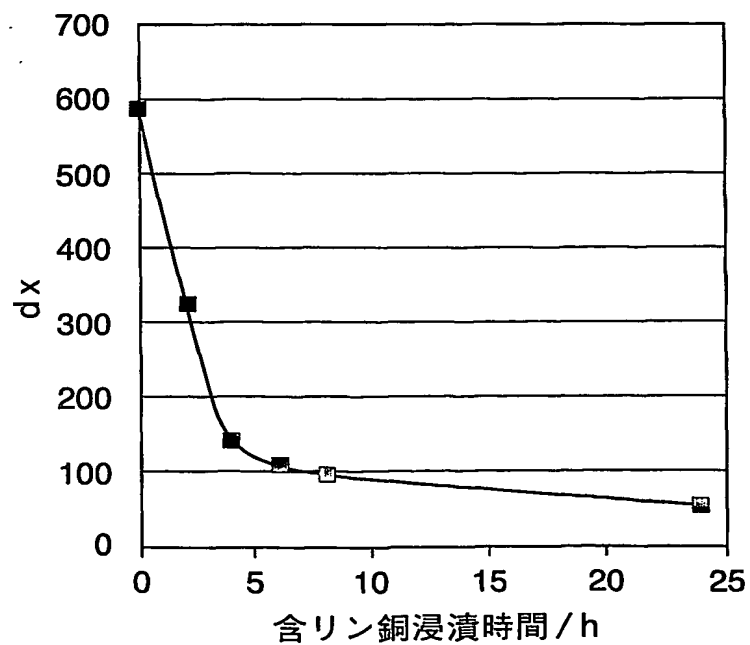


図 4



3/9

図 5

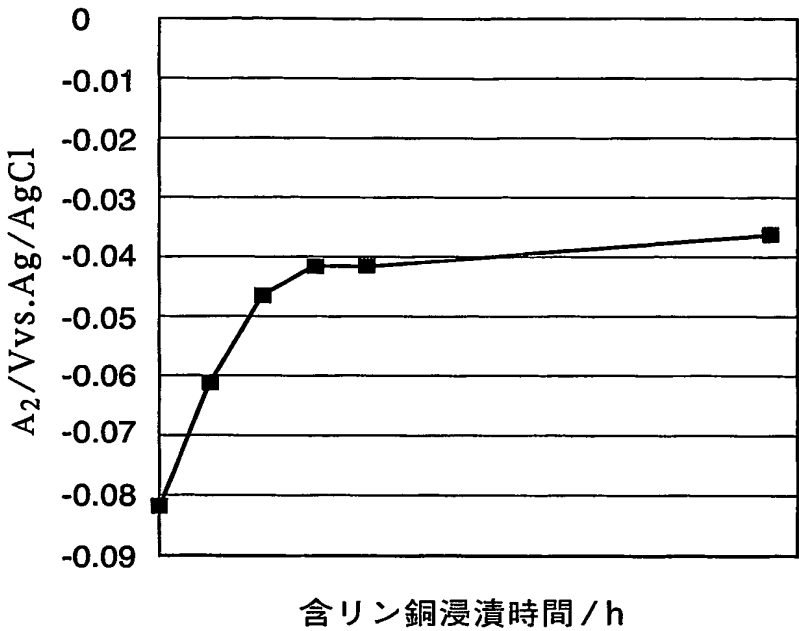
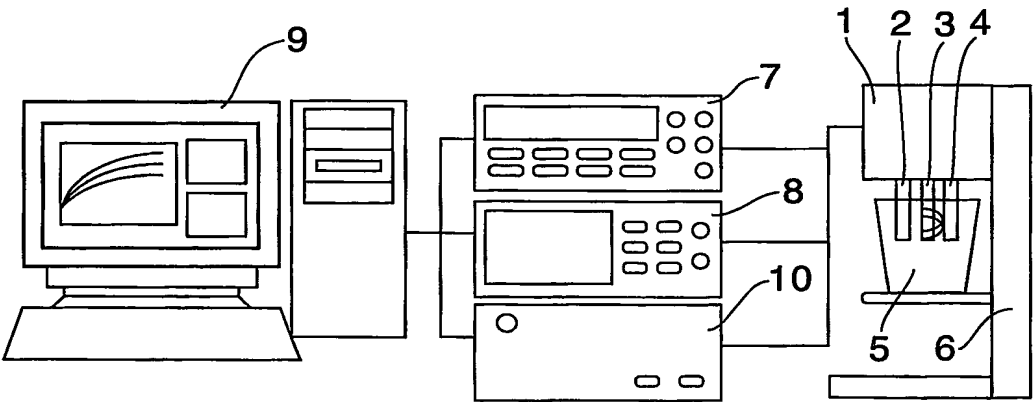


図 6



4/9

図 7

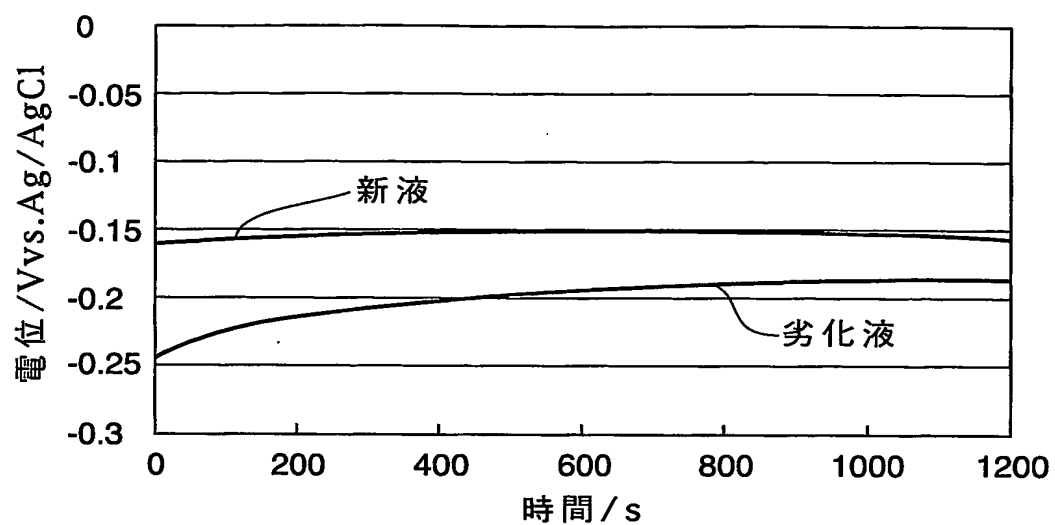
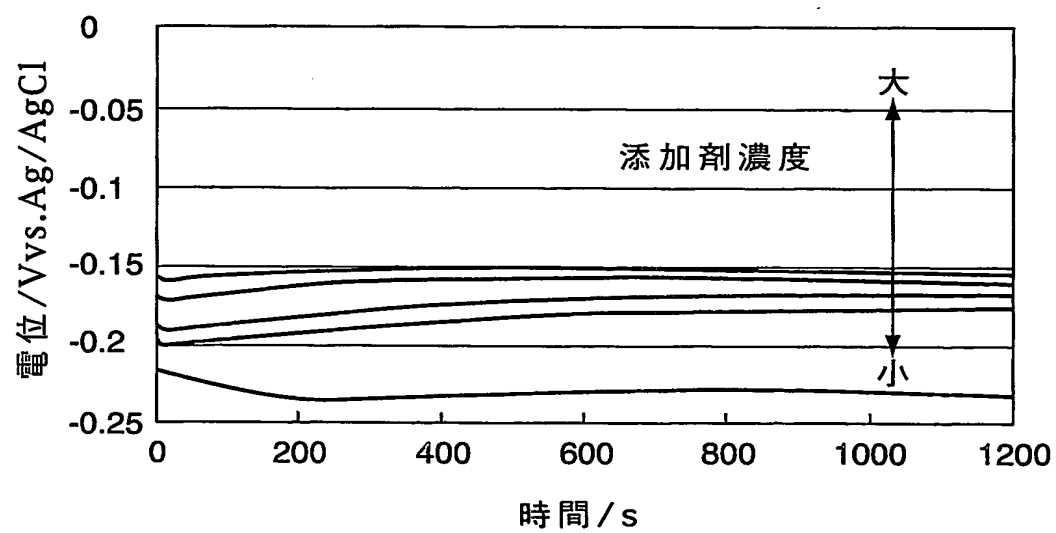


図 8



5/9

図 9

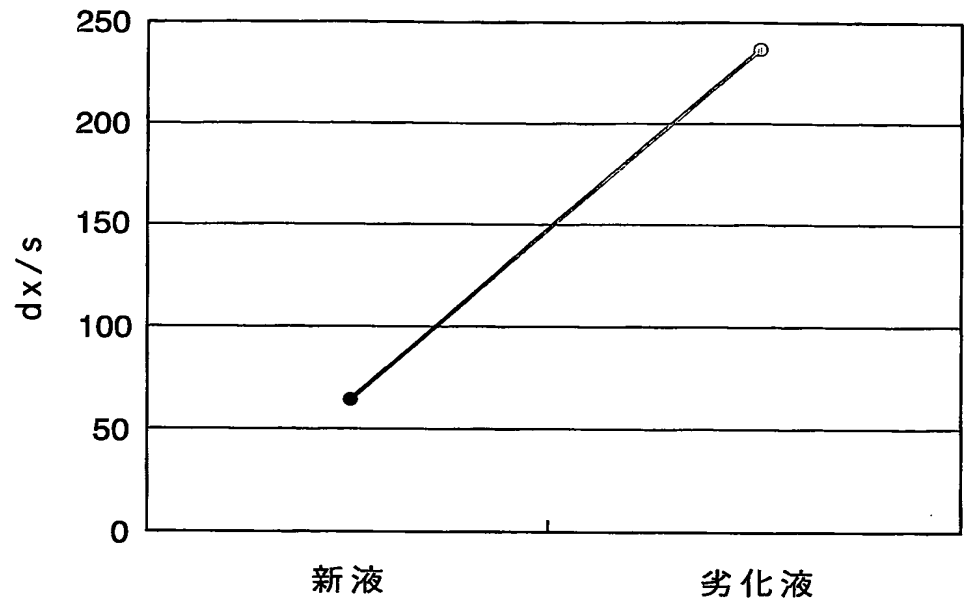
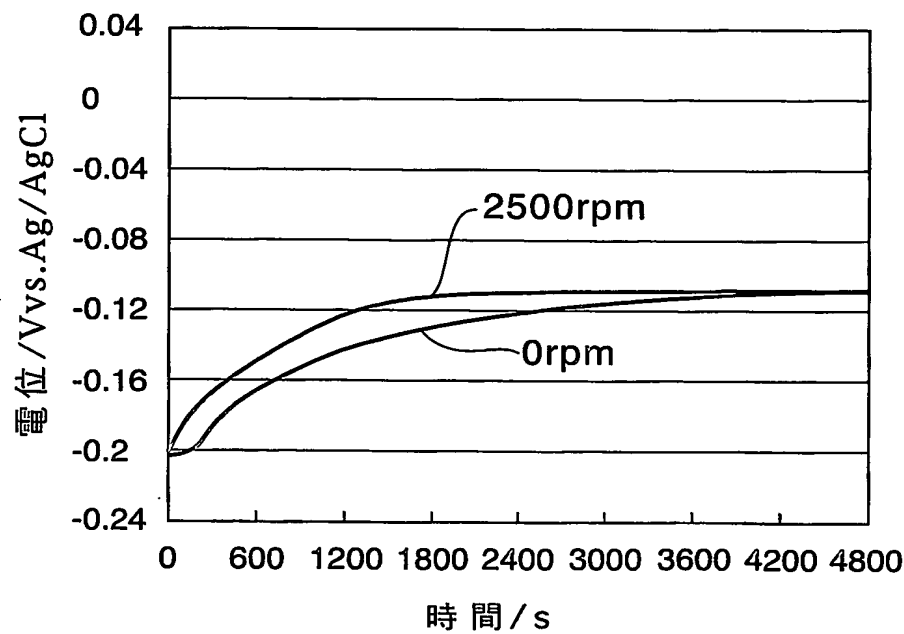


図 10



6/9

図 1 1

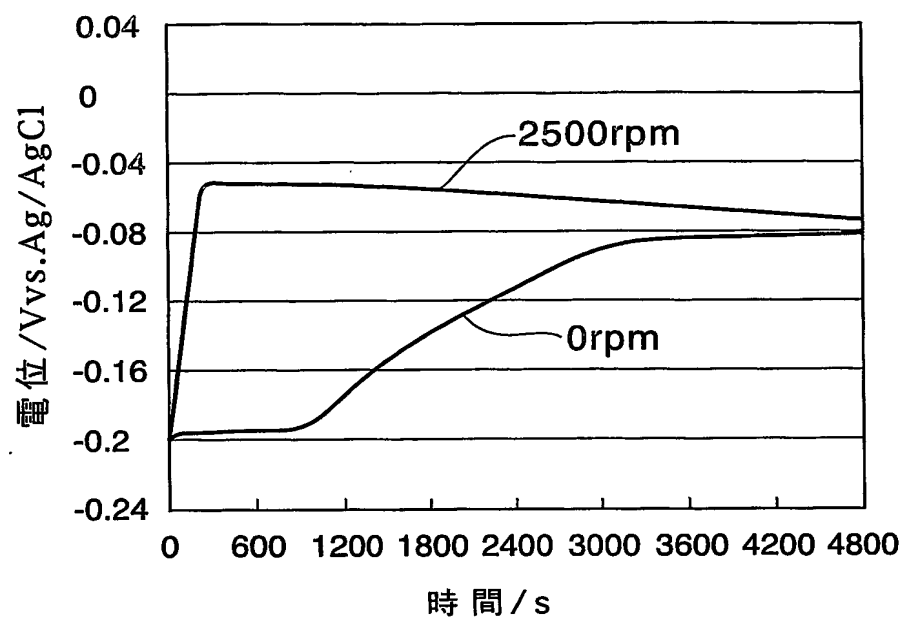
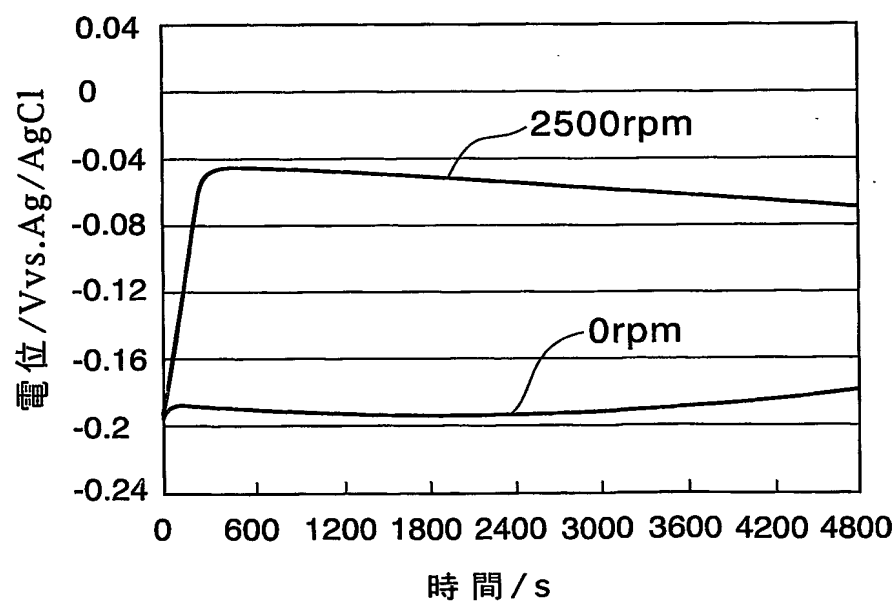


図 1 2



7/9

図 1 3

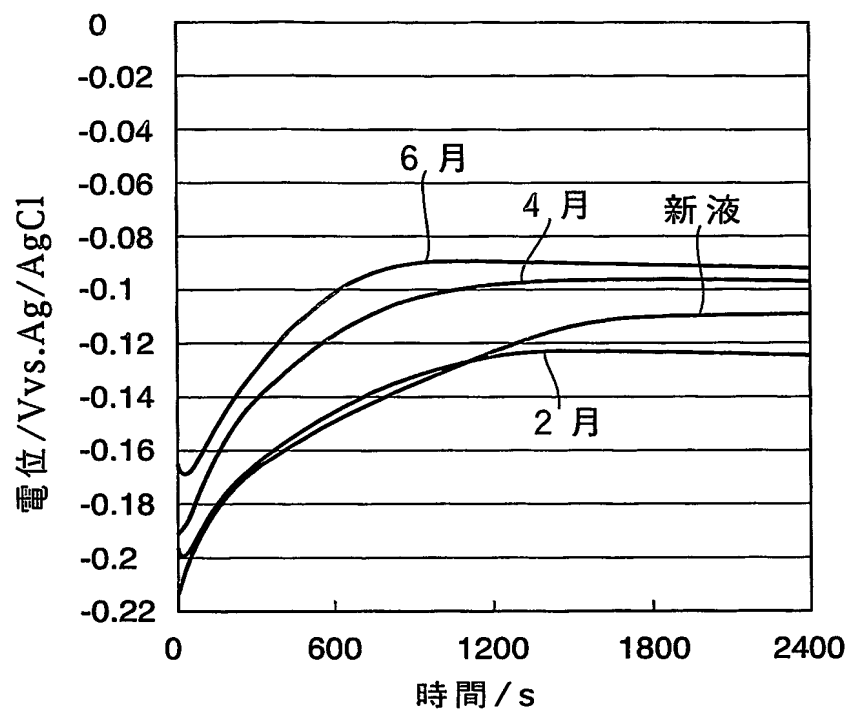
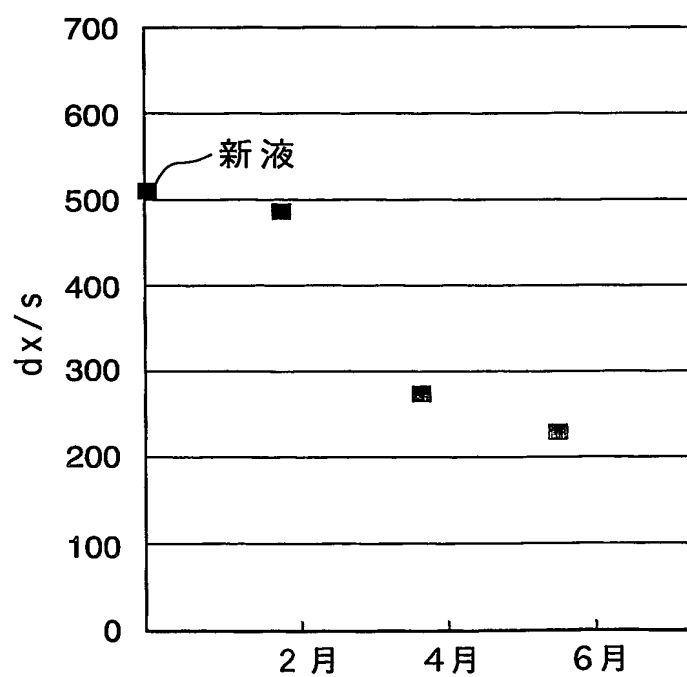


図 1 4



8/9

図 1 5

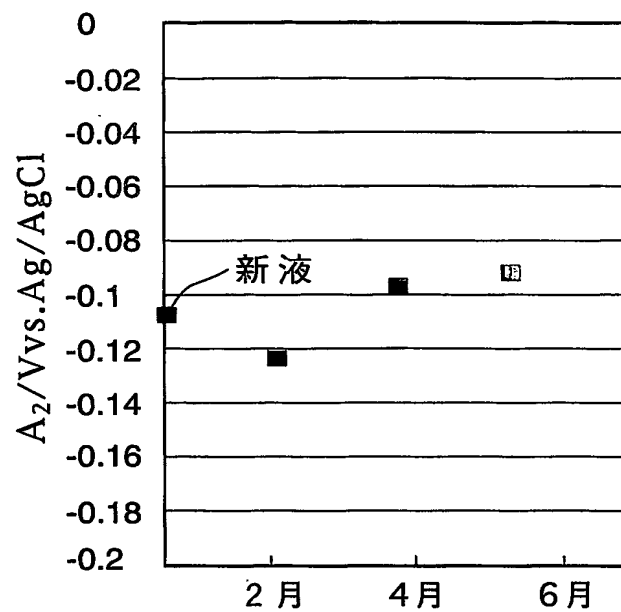
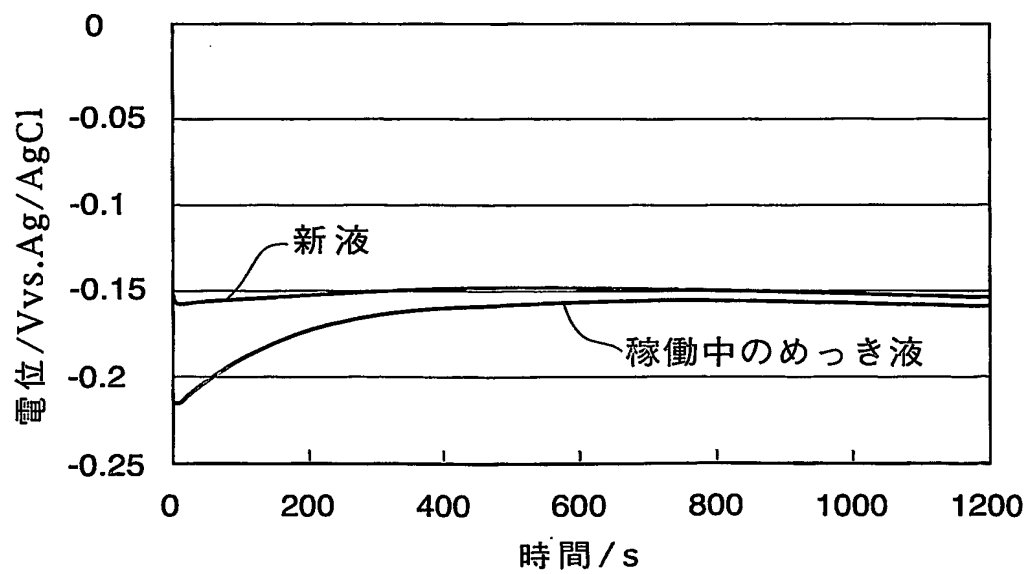
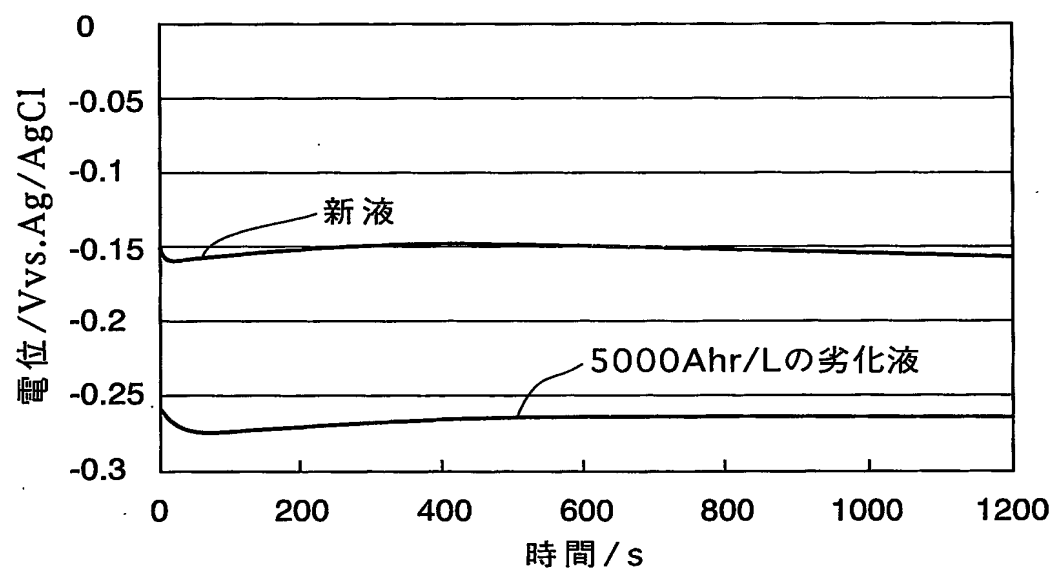


図 1 6



9/9

図 17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C25D21/12, G01N27/416, G01N27/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C25D21/12, G01N27/416, G01N27/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|---|
| X | JP 5-80028 A (Shipley Co. Inc.), 30 March, 1993 (30.03.93), Claims; Par. Nos. [0015], [0016], [0027] to [0031] & US 5223118 A | 1-3, 5-9, 11-15, 17-21 <u>4, 10, 16</u> |
| A | WO 01/029548 A1 (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.), 26 April, 2001 (26.04.01), Page 2, line 11 to page 3, line 9; page 21, lines 12 to 17; Fig. 1 & JP 2003-512618 A Par. Nos. [0005] to [0008], [0040]; Fig. 1 & TW 500923 B & AU 1966701 A & US 6280602 B1 & EP 1226426 A | 1-21 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
15 June, 2004 (15.06.04)Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003934

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2001-152398 A (Fujitsu Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Full text (Family: none) | 1-21 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C25D21/12, G01N27/416, G01N27/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C25D21/12, G01N27/416, G01N27/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|---|
| X | JP 5-80028 A (シブプリイ・カンパニー・インコーポレイテッド) 1993. 03. 30, 【特許請求の範囲】 , 【0015】 , 【0016】 , 【0027】 - 【0031】 & US 5223118 A | 1-3, 5-9, 11-15, 17-21 <u>4, 10, 16</u> |
| A | WO 01/029548 A1 (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.) 2001. 04. 26, 第2頁第11行目~第3頁第9行目, 第21頁第12行目~第 17行目, Figure 1 & JP 2003-512618 A, 【0005】 - 【0008】 , 【0040】 , 【図 1】 & TW 500923 B & AU 1966701 A & US 6280602 B1 & EP 1226426 A | 1-21 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 06. 2004

国際調査報告の発送日

29. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富永 泰規

4E

9832

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 2001-152398 A (富士通株式会社) 2001. 06. 05, 全文 (ファミリーなし) | 1-21 |